

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-102117

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/706			G 1 1 B 5/706	
C 0 1 G 45/00			C 0 1 G 45/00	
G 1 1 B 5/02		9559-5D	G 1 1 B 5/02	Z
5/80			5/80	

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平7-282662

(22)出願日 平成7年(1995)10月4日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 岸本 幹雄

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 大谷 紀昭

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 伊藤 明彦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

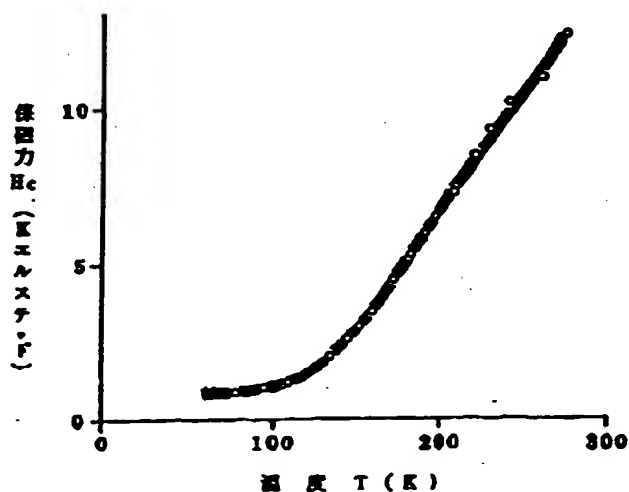
(74)代理人 弁理士 杉浦 康昭

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体およびその記録再生方法、並びにそのための記録再生装置

(57)【要約】

【課題】 1度記録した信号の書き換えが極めて困難であり、磁気記録媒体に記録されているデータの改ざんによる不正使用を防止するとともに、信号の読み取りに特殊な装置を必要とせず、汎用の装置を用いて読み取ることができ、しかも通常の磁気記録媒体へのコピーも容易な磁気記録媒体を得ること。

【解決手段】 MnBiを主体とする磁性粉末を含有させた磁性層を有する磁気信号の記録再生が可能な磁気記録媒体を使用し、該磁性層の任意の領域にまず第1の信号が記録され、この領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2の信号が記録され、信号の再生時において、第2の信号を消去することにより、第1の信号が再生される。



保磁力の温度依存性

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁気信号の記録再生が可能な磁気記録媒体において、MnBiを主体とする磁性粉末を含有させた磁性層を有し、該磁性層の任意の領域にまず第1の信号が記録され、この領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2の信号が記録され、信号の再生時において、第2の信号を消去することにより、第1の信号が再生されることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 磁気信号の記録再生が可能な磁気記録媒体において、MnBiを主体とする磁性粉末と、300 Kにおいて16 kOeの磁界を印加して測定した保磁力が2000e~8000eの範囲にある磁性粉末を含有させた磁性層を有し、かつ該磁性層が300 Kにおいて16 kOeの磁界を印加して測定した保磁力が200~12000e、磁束密度が200~3000 Gの範囲にあり、さらに該磁性層の任意の領域にまず第1の信号が記録され、この領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2の信号が記録され、信号の再生時において、第2の信号を消去することにより、第1の信号が再生されることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項3】 磁気信号の記録再生が可能な磁気記録媒体への信号の記録再生方法において、該磁気記録媒体がMnBiを主体とする磁性粉末を含有する磁性層を有し、まず該磁気記録媒体を低温に冷却して消磁状態にした後、上記磁性層の任意の領域にまず第1の信号を記録し、しかる後この領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2の信号を記録し、信号の再生時において、後から記録した第2の信号を消去することにより、第1の信号を再生することを特徴とする磁気記録媒体の記録再生方法。

【請求項4】 磁気信号の記録再生が可能な磁気記録媒体への信号の記録再生方法において、該磁気記録媒体がMnBiを主体とする磁性粉末と、300 Kにおいて16 kOeの磁界を印加して測定した保磁力が2000e~8000eの範囲にある磁性粉末を含有する磁性層を有し、まず該磁気記録媒体を低温に冷却して消磁状態にした後、上記磁性層の任意の領域にまず第1の信号を記録し、しかる後この領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2の信号を記録し、信号の再生時において、後から記録した第2の信号を消去することにより、第1の信号を再生することを特徴とする磁気記録媒体の記録再生方法。

【請求項5】 300 Kにおいて16 kOeの磁界を印加して測定した保磁力が2000e~8000eの範囲にある磁性粉末が、酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末および化合物磁性粉末の中から選ばれた少なくとも1種の磁性粉末であることを特徴とする請求項2記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 磁気記録媒体が、カード状の基板の片面または両面に磁性層を設けたカード状の磁気記録媒体で

2

ある請求項1あるいは2記載の磁気記録媒体。

【請求項7】 磁性層がカード状の基板の全面、部分的またはストライプ状に設けられていることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項8】 磁性層がラベル状の基板上に形成されていることを特徴とする請求項1あるいは2記載の磁気記録媒体。

【請求項9】 磁性層の任意の領域にまず第1の信号を記録し、しかる後この領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2の信号を記録し、信号の再生時において、後から記録した第2の信号を消去することにより、第1の信号を再生する記録再生過程を、同一の磁気ヘッドで行うことを特徴とする請求項3あるいは4記載の磁気記録媒体の記録再生方法。

【請求項10】 MnBiを主体とする磁性粉末を含有する磁性層を有する磁気記録媒体の磁性層の任意の領域にまず第1の信号を記録し、しかる後この領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2の信号を記録し、信号の再生時において、後から記録した第2の信号を消去することにより、第1の信号を再生する記録再生過程を同一の磁気ヘッドで行うための磁気ヘッドを備えたことを特徴とする磁気記録媒体の記録再生装置。

【請求項11】 MnBiを主体とする磁性粉末と、300 Kにおいて16 kOeの磁界を印加して測定した保磁力が2000e~8000eの範囲にある磁性粉末とを含有する磁性層を有する磁気記録媒体の磁性層の任意の領域にまず第1の信号を記録し、しかる後この領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2の信号を記録し、信号の再生時において、後から記録した第2の信号を消去することにより、第1の信号を再生する記録再生過程を同一の磁気ヘッドで行うための磁気ヘッドを備えたことを特徴とする磁気記録媒体の記録再生装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、MnBi磁性粉末を含有させた磁性層を有する磁気記録媒体に、第1のデータと第2のデータを重ねて記録することにより、通常的手段では記録されているデータを読み取ることが困難で、再生時には後から記録した第2のデータを消去することにより、先に記録した第2のデータを読み取ることができるセキュリティー性の高い磁気記録媒体に関する。さらにこの磁気記録媒体への信号の記録再生方法およびそのための記録再生装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 磁気記録媒体は、記録再生が容易であるためにビデオテープ、フロッピーディスク、クレジットカード、プリペイドカード等として広く普及している。この記録再生が容易というのは、これらの磁気記録媒体を記録再生する磁気ヘッドの保磁力と関係し、磁気記録媒体の保磁力が磁気ヘッドの保磁力より高くなると磁気

信号の書き込みが困難となるため、一般に磁気ヘッドの記録磁界の範囲で記録、再生が可能な保磁力を有する記録素子が用いられている。ところがこの記録再生が容易であるという特徴は、逆に、記録したデータが誤って消去されやすく、またデータの改ざんも容易に行えるという問題を発生させており、たとえば、磁気カードの場合、最近、各種ドアやハンドバッグなど我々の身近なところに使用されるようになってきている強い磁界の磁石で消去されたり、磁気カードのデータが書き換えられて不正使用されるなどの事故や犯罪が多発されている。

【0003】この対策としては、たとえば、光カードのようにレーザ光により、記録媒体に不可逆な変化を起こさせ、一度記録すると書き換えができない記録媒体や、データの改ざんが困難でセキュリティ性の高いICカードなどが提案されているが、光カードの場合は、光カードを記録、再生する光カード専用の高価な装置を新たに必要とし、またICカードでは半導体を使用するため高コストになるという難点があり、いずれも世界中に普及している磁気カードの記録、再生装置と代替するには至らず、未だに期待されているほど普及していない。

【0004】そのため、磁気カードの改ざんを防止する方が種々提案され、たとえば磁気カードにホログラム印刷や高度な印刷技術を駆使した印刷を施すことが行われているが、この方法ではカードの外見上の偽造を防止する点では効力を発揮することができても、この改ざんが、たとえば、不正な手段で入手した正規のクレジットカードに、他人のクレジットカードから読み取ったデータを書き込むなどの方法で行われた場合、書き込まれたデータが正規のものであるため、これを防止することができない。

【0005】これに対し、MnBi磁性粉末を記録素子として使用する磁気記録媒体は、一度信号を記録すると室温では容易に消去されることがないという特長を有することが知られており、(特公昭52-46801号、特公昭54-19244号、特公昭54-33725号、特公昭57-38962号、特公昭57-38963号、特公昭59-31764号)、特に、磁気カード用のリーダが世界の隅々まで普及している今日、データが誤って消去されたり、故意に書き換えられるなどの事故や犯罪が多発しているクレジットカードやキャッシュカードなどにおいて、事故や不正使用を防止できるものとして注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このようにMnBi磁性粉末を記録素子として使用した磁気記録媒体は、クレジットカードやキャッシュカードなどに適用すると、1度記録した信号は書き換えが極めて困難なため、カードに記録されているデータの改ざんによる不正使用を防止する上で大きな威力を発揮する。一方、MnBi磁性粉末を記録素子として使用した磁気記録媒体は記録されて

いる信号の読み取りに特殊な装置を必要とせず、汎用のリーダを用いて読み取ることができる。これは、MnBi磁性粉末を記録素子として使用した磁気記録媒体の大きな利点である反面、MnBi磁性粉末を使用しない通常の磁気記録媒体へのコピーも容易になる。

【0007】本発明は、かかる現状に鑑み種々検討を行った結果なされたもので、磁性層中にMnBi磁性粉と300Kで16kOeの磁界を印加したときの保磁力が200~8000Oeの範囲の磁性粉とを含有させた磁気記録媒体を用い、1度信号を記録すると、その後の書き換えが極めて困難になるMnBi磁性粉末の性質を利用するものである。すなわち、この媒体に2種類の信号を重ね記録し、信号の再生時において、後から記録した信号を消去してから再生することにより、先に記録した信号のみを読み取るものである。すなわち2種類の信号が重ね記録されているために、通常の方法では記録されている信号を読み取ることができず、再生前に消去することにより、先に記録されている信号を読み取れるようにしたものである。さらに本発明では、信号の記録再生ともに特殊なリーダライターを必要とせず、基本的には汎用のリーダライターを用いて、記録時には2回記録し、再生時には消去後再生するだけで、上記の特性を実現することができる。

【0008】類似の磁気記録媒体として、磁性層中に保磁力の異なる2種類の磁性粉末を含有させ、記録時には、保磁力に応じて記録電流を変えて記録し、また再生時には、保磁力の低い磁性粉末に対応する消去電流を流して、保磁力の低い磁性粉末のみ消磁することにより、保磁力の高い磁性粉末に記録されている情報のみを再生する方法が知られている。しかしこのような磁気記録媒体では、単に保磁力の違いを利用して記録および消磁を行うため、記録および再生時の電流設定に細心の注意を払う必要があり、そのための専用の装置が必要となる。しかもこの磁気記録媒体では、再生時に多かれ少なかれ保磁力の大きい磁性粉末も消磁されてしまうため、再生出力が低下する問題がある。

【0009】一方本発明の媒体では、MnBi磁性粉末が1度信号を記録すると、その後の書き換えが極めて困難になる性質を有するため、記録再生ともに電流値を変える必要がないという極めて大きな利点を有する。さらにMnBi磁性粉末が上記の性質を有するため、再生時にMnBi磁性粉末が消磁されることはなく、安定して再生できるという利点がある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の磁気記録媒体は、磁性層中にMnBi磁性粉末を含有しており、さらに本発明の特徴をより効果的に発揮させるためには、MnBi磁性粉末と共に、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200~8000Oeの磁性粉末を磁性層中に含有させることが好ましい。こ

の磁性層を形成した媒体を低温に冷却して消磁状態にした後、磁性層の任意の領域にまず第1のデータを磁気ヘッドを用いて記録する。この第1のデータが真のデータである。次に、この第1のデータを記録した領域に、部分的、あるいは全面的に重なるように第2のデータを記録する。この第2のデータは、真のデータを読み取りにくくするための偽のデータである。MnBi磁性粉末は1度信号を記録すると保磁力が10000Oe以上になり、その後の書き換えが極めて困難になるため、第2のデータの記録電流の大小にかかわらず、第2のデータはMnBi磁性粉末には記録されず、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉末にのみ記録される。この状態で再生しても、2種類のデータが混在しているためにデータの読み取りエラーを引き起こす。

【0011】次にデータを再生するときには、まずデータが記録されている領域を消磁する。信号が記録された状態のMnBi磁性粉末は、保磁力が10000Oe以上あるため、消磁されず、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉のみが消磁される。偽のデータは、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉に記録されているため、この消磁処理により偽のデータは消去されてしまう。この状態で再生することにより、MnBi磁性粉末に記録された真のデータである第1のデータのみが再生される。第1のデータ再生後は再び第2のデータを重ね記録しておくことにより、通常の方法では真のデータの読み取り困難な状態にしておく。

【0012】このように本発明の磁気記録媒体は、MnBi磁性粉末を含有させた磁性層を、好ましくはMnBi磁性粉末と共に300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉とを含有させた磁性層を用い、この磁性層に2種類の信号を重ね記録することにより、通常の方法では信号を読み取り困難にしたセキュリティ性の高い磁気記録媒体である。一方再生時には、この重ね記録した領域を消磁し、その後再生することにより、最初に記録した真の信号のみを再生することができる。またこの発明では、信号の記録再生ともに、特殊な装置を必要とせず、基本的には汎用の装置を用いて実現できるため、実用的価値は極めて高い。

【0013】また本発明は、上述のように不正使用防止を目的とした用途のほかにも、従来の磁気記録媒体では実現し得なかった特殊な用途にも利用可能となる。例えば、磁気記録媒体は通常データを記録後再生し、データが不要なときは消磁する。一方本発明の媒体では従来の磁気記録媒体とは全く逆の使用方法となり、消磁後データ再生が可能となり、データを読み取る必要のない時や、データを読み取らないように望むときには、第2の

データを重ね書きしておく。このように本発明は、従来の磁気記録媒体とは全く異なる使用形態での展開も可能となる。

【0014】本発明の磁気記録媒体は、磁気カードに適用したときに特に大きな威力を発揮するが、ラベル状の基板に形成してこのラベルを他の物品に添付使用すると、物品の形状に依らず広範囲の用途に利用できる。

【0015】さらに本発明は、上記の磁気記録媒体にこのようなユニークな特性を発揮させるために、この媒体を低温に冷却して消磁状態にした後、磁性層の任意の領域に2度信号を記録し、再生時には、消磁後再生するこの媒体特有の記録再生方法およびそのための装置を提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の磁気記録媒体は、磁性層中にMnBi磁性粉末を含有しており、さらに本発明の特徴をより効果的に発揮させるためには、MnBi磁性粉末と共に、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉末を磁性層中に含有させることが好ましい。この磁性層を有する磁気記録媒体を低温に冷却して消磁状態にした後、磁性層の任意の領域にまず第1のデータを記録する。その後この第1のデータを記録した領域に部分的あるいは全面的に重なるように第2のデータを記録する。第1のデータは、MnBi磁性粉末にも300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉にも記録されるが、MnBi磁性粉末は1度記録すると保磁力が10000Oe以上になるため、その後の書き換えが困難になる。そこで第2のデータは、主として300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉に、第1のデータが書き換えられて記録される。この状態では、媒体には2種類のデータが混在しているため、通常の手段で記録データを読み取ることは極めて困難である。

【0017】一方データを再生するときには、データが記録されている領域をまず消磁する。MnBi磁性粉末に記録されているデータは消磁されないため、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉に記録されているデータ、即ち第2のデータのみが消磁される。この状態で再生すると、記録されているデータは第1のデータのみになるため、第1のデータが再生される。すなわち、偽のデータである第2のデータは消磁され、真のデータである第1のデータのみが再生される。また必要なデータを再生すると、再び偽のデータである第2のデータを重ね記録して、読み取りが困難な状態にしておく。この記録および再生を行うための装置としては、基本的には汎用の装置を利用できる。

【0018】本発明を例えば、磁気カードに適用する場合

合には、データ記録時には、カードライターへのカードの挿入、排出過程をそれぞれ第1のデータの記録、第2のデータの記録に対応させることができる。また再生時は、カードリーダーへの挿入、排出過程をそれぞれ第2のデータの消磁、第1のデータの再生過程に対応させることができる。またカードを再度往復させると、第2のデータを再び記録して、データ読み取りが困難な状態にしておくことができる。このように、本発明の磁気記録媒体は、記録再生に特殊な装置を必要とせず、また変更するとしても汎用の装置のソフトウェアを部分的に変更する程度であり、基本的には汎用の装置を使用できることも本発明の大きな特徴の一つである。

【0019】本発明の磁気記録媒体は、プリベードカード、クレジットカードなどの磁気カードなどに特に適した媒体であるが、このようなカード類のみならず、例えば、本媒体をバーコード情報を記録したラベル状にして添付して使用すると、どのような形態のものにも適用可能となる。

【0020】以下、この発明について詳細に説明する。まず、MnBi磁性粉末は、保磁力の温度依存性の一例を示す図1から明らかなように、室温では保磁力が約12000Oeと高いが、温度が下がると低下し、100Kでは1500Oe以下となる。したがって、この性質を利用して低温に冷却することにより消磁することができる。消磁後は室温で容易に磁化することができる。

【0021】また、このMnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の初期磁化曲線を示す図2からも明らかなように、低温に冷却して消磁状態にすると、室温で2000Oe程度の低い磁界で容易に磁化することができる。しかしながら、この磁気記録媒体は一度磁化すると、14000Oe程度の高い保磁力を示すようになり、その後のデータの消去や書き換えがほとんど不可能になる。

【0022】図3はこのような磁気記録媒体を用いた磁気カードの消去特性を例示したもので、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200~8000Oeの磁性粉のみを用いた磁気カードでは1000Oe程度の磁界を印加するとほぼ完全に消磁されて、再生出力はほぼゼロになり、当然であるが、これらの磁性粉は容易にデータの消磁、記録が行えることを示している。これに対し、MnBi磁性粉末を用いた磁気カードでは、5000Oe程度の磁界を印加しても出力は30%程度しか減少せず、また8000Oe程度の磁界を印加しても、出力はまだ50%程度残っている。このことは、MnBi磁性粉末に1度データを記録すると、その後データを重ね書きしても、前に記録されたデータが書き換えられずに残ることを示している。

【0023】本発明のMnBi磁性粉末は、粉末冶金法、アーク炉溶解法、高周波溶解法、熔融急冷法等によりMnBiインゴットとし、これを粉砕して製造され、たとえば、粉末冶金法で製造する場合、インゴットを作

製する工程、これを粉砕する工程および安定化处理工程に分けて下記のようにして製造される。なお必ずしも粉砕法によらずMnBi磁性粉末としてもよい。

【0024】まずインゴットの作製は、50~300メッシュのMn粉およびBi粉を充分に混合し、これを加圧プレスして成型体とし、インゴットが作製される。なお、この混合は不活性雰囲気中で行うことが好ましいが、酸化雰囲気中で混合しても構わない。

【0025】Mn粉およびBi粉を混合する場合、その比率(Mn/Bi)はモル比で45:55から65:35の範囲にするのが好ましく、Biに比べてMnを多くすると、MnBi磁性粉末としたときにその表面にMnの酸化物や水酸化物を形成することにより、MnBi磁性粉末の耐食性が向上し、良質な磁性粉末が得られる。このため、Biに比べてMnを多くするのがより好ましい。

【0026】ここで使用されるMn粉およびBi粉としては、不純物の含有量が少ないものを使用するのが好ましいが、磁気特性を調整するときには、これにNi、Al、Cu、Pt、Zn、Feなどの金属を添加して使用される。このような金属を添加する場合、その添加量は、MnBiに対して0.6原子%より少なくしては磁気特性を良好に制御することはできず、5.0原子%より多いとMnBiの結晶構造自体が損なわれMnBi本来の特性を発揮できなくなるため、0.6~5.0原子%の範囲内になるようにするのが好ましい。また、これらの添加方法としては、あらかじめMnとこれらの元素の合金を作っておくことが好ましい。

【0027】また、Mn粉またはBi粉としては、あらかじめ粉砕してあったものを用いてもよいし、フレークあるいはショット等の塊を粉砕により微粉化して用いてもよい。焼結反応により合成する場合には、MnとBiの接触界面を通しての拡散反応によりMnBiが生成するため、Mn粉およびBi粉は50~300メッシュに微粉化したものを用いると生成反応がスムーズに進み、表面性に反応が大きく左右されるため、Mn粉およびBi粉表面をエッチングしたり、溶剤により脱脂するなど、粉末冶金法で行われている表面処理を施しておくことが好ましい。これらMn粉およびBi粉の混合は、自動乳鉢、ボールミルなど任意の手段で行われる。

【0028】Mn粉およびBi粉を加圧プレスして成型体とする場合、加圧力は1~8t/cm<sup>2</sup>にするのが好ましく、このような加圧力で加圧プレスして成型体とすると、焼結反応が促進されて均一なインゴットが作製される。これに対し加圧力が低すぎるとMnBiインゴットの均一性が得られず、高すぎると加圧装置が高価となる割にMnBiインゴットの特性が向上されない。

【0029】得られた成型体は、ガラス容器あるいは金属容器に密封され、容器内は真空あるいは不活性ガス雰囲気とし、熱処理中の酸化が防止される。不活性ガスと

しては、水素、窒素、アルゴン等が使用できるが、コストの点から窒素ガスが最適なものとして使用される。このように成型体を密封した容器は、次いで、電気炉に入れられて、260～271℃で2～15日間熱処理される。この熱処理は温度が低すぎると熱処理に時間がかかるとともに、得られるインゴットの磁化量が低くなり、また高すぎるとBiが融解して流出し、均一なインゴットが得られなくなるため、Biの融点直下で行うことが好ましい。

【0030】このようにして作製されたMnBiインゴットは取り出されて、予め自動乳鉢等により不活性ガス雰囲気中で粗粉砕され、粒子サイズが100～500μmに調整される。そして、ボールミル、遊星ボールミル等を用いたボールの衝撃を利用した湿式粉砕、あるいはジェットミル等の乾式粉砕により粒子間や容器の壁への粒子の衝突による衝撃により微粒子化される。

【0031】このボールの衝撃を利用した粉砕においては、粉砕が進むにつれて、ボールの径を段階的に小さくして粉砕すると、より粒子径の均一な磁性粉が得られる。元々、MnBiは六方晶構造を有するために、劈開する性質を示し、このために高いエネルギーをかけて粉砕する必要はない。湿式粉砕の場合の液体としては有機溶媒を使用することが好ましく、さらに有機溶媒としてはトルエン等の非極性用溶媒を使用し、あらかじめ溶媒中の溶存水分を除去しておくことが好ましい。一方、乾式粉砕の場合には、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。この非酸化性雰囲気としては、真空あるいは窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気が好適なものとして用いられる。

【0032】このようにして得られるMnBi磁性粉末の平均粒子径は、0.1μm以上20μm以下の範囲にあり、粉砕条件により粒子径をコントロールできる。粒子径が0.1μmより小さいと、最終的に得られる磁性粉の飽和磁化が低下してしまい、また20μmを超えると、磁性粉の保磁力が十分な大きさとならず、また最終的に得られる媒体の表面平滑性が低下し、十分な記録が行えない。

【0033】以上の工程により、16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて3000～15000Oeの範囲に、80Kにおいて50～1000Oeの範囲にあり、かつ300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化量が、20～60emu/gの範囲にあるMnBi磁性粉末が得られる。

【0034】しかしながら、このような方法で作製したMnBi磁性粉末は、化学的に不安定であり、高温、高湿下に長時間保持すると腐食が進行し、磁化が劣化する問題にあるため、以下のような安定化するための処理が行われる。

【0035】MnBi磁性粉末の安定化処理方法としては、MnBi磁性粉末の表面近傍に、MnBi磁性粉末

自身が有するMnあるいはBiを用いてこれらの金属の酸化物、水酸化物の被膜を形成する方法や、MnあるいはBiを用いてこれらの金属の窒化物あるいは炭化物等の被膜を形成する方法、さらにMnBi磁性粉末に直接、あるいは前述の被膜を形成した上にさらにチタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、カーボンなどの無機物の被膜を形成させるなどの方法がある。これらの方法はいずれもMnBi磁性粉末の表面に無機物の被膜を形成するものであるが、MnBi磁性粉末の表面に界面活性剤などの有機物の被膜を形成することも有効である。

【0036】これらの安定化処理方法において、代表的なものとして、酸素を利用してMnBi磁性粉末の表面にMnおよびBiの酸化物の被膜を形成する方法について説明について説明する。

【0037】まずMnBi磁性粉末を100ppmから10000ppm程度の酸素を含有する窒素ガスやアルゴンガス中、20～150℃の温度で加熱する。加熱時間としては0.5時間から40時間程度が適当である。温度が低いほど、この加熱時間を長くすることが好ましい。この処理により、MnおよびBiの酸化物が形成される。特にこの処理において、MnBi磁性粉末の化学的安定性に大きく寄与するMnの酸化物の優先的に形成される。

【0038】この酸化の度合いを大きくするほど表面近傍に形成される酸化物被膜は厚くなり、化学的安定性は向上するが、飽和磁化の初期値が低下してしまう。この酸化物の厚さを正確に測定することは困難であるが、磁性粉末の飽和磁化で表して300Kにおいて20～60emu/gの範囲になるように調整することが好ましい。飽和磁化が20emu/gより小さい磁性粉末は、酸化物被膜の厚さが厚いため、化学的安定性は良好となるが、飽和磁化が低すぎて磁気記録媒体としての時の再生出力が小さくなる。また60emu/gより大きいとい酸化物被膜の厚さが薄すぎて化学的安定性に劣る。

【0039】以上のような処理により、MnBi磁性粉末の化学的安定性は著しく向上するが、この状態の磁性粉末は触媒活性が極めて強く、磁気記録媒体では、磁性粉末を通常有機物である結合剤樹脂中に分散させて使用するため、このような触媒活性の強い磁性粉が有機物である結合剤樹脂と接すると、その触媒性により結合剤樹脂が分解され、さらに分解した結合剤樹脂から生じた物質により磁性粉末が腐食する可能性がある。

【0040】そこで次に、前述の処理を行った後、さらに不活性ガス中熱処理して、MnBi磁性粉末の表面近傍に形成されているMnの酸化物を安定な酸化物であるMnO<sub>2</sub>に変換する。このMnO<sub>2</sub>への変換は、前述の熱処理温度よりも高いことが好ましく、通常200～400℃程度にするのが好ましい。温度が200℃より低いとMnO<sub>2</sub>への変換が不十分であり、400℃より高い

とMnBiがMnとBiに分解し易くなる。また不活性ガスとしては通常窒素ガスやアルゴンガスが使用されるが、真空中熱処理しても同じ効果が得られる。またさらにMnO<sub>2</sub>の構造としては、 $\alpha$ 型や $\beta$ 型、さらに $\gamma$ 型が知られているが、触媒活性が最も小さい $\beta$ 型にすることが好ましく、 $\beta$ 型にするためには熱処理温度を300～400℃にすることが特に好ましい。

【0041】このような熱処理を施すことにより、MnBi磁性粉末の表面近傍には、主としてMnO<sub>2</sub>で表されるMnの酸化物被膜が形成され、化学的安定性に優れ、磁性粉末の平均粒子径が0.1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下の範囲にあり、かつ16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が、300Kにおいて3000～15000Oeの範囲に、80Kにおいて50～10000Oeの範囲にあり、かつ300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化量が、20～60emu/gの範囲にあり、さらに結合剤樹脂中での分散性、配向性などに優れた磁性粉末を得ることができる。

【0042】以上のようにして製造されたMnBi磁性粉末は、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの他の酸化物磁性粉末、金属磁性粉末、合金磁性粉末や化合物磁性粉末と共に使用することが好ましい。この酸化物磁性粉末としては、ガンマ酸化鉄磁性粉末、マグネタイト磁性粉末やガンマ酸化鉄マグネタイト磁性粉末などの酸化鉄磁性粉末、二酸化クロム磁性粉末、コバルトを含有させたコバルト含有酸化鉄磁性粉末などが使用される。

【0043】またこれらの磁性粉末の形状としては、特に限定されることはなく、針状であっても、また粒状であっても構わない。なぜならこれらの磁性粉末は、MnBi磁性粉末に記録された真のデータの読み取りを困難にすることを目的に添加しており、これらの磁性粉末に記録されたデータを読み取ることを目的にしていなためである。したがって、磁界によってある程度磁化を維持できる保磁力と磁化量を有しているものならば、その磁気特性や形状に関しては、特に制限はない。

【0044】またバリウムフェライト磁性粉末、ストロンチウムフェライト磁性粉末や鉛フェライト磁性粉末などの六方晶フェライト磁性粉末は一般に、上記の磁性粉末に比べて保磁力が大きく消磁されにくい。そこでこれらの磁性粉末を使用すると、磁石等により偽のデータである第2データが消磁されることを防止する効果が大きい。

【0045】また金属磁性粉末としては、鉄を主成分とした金属磁性粉末が好適なものとして使用される。また合金磁性粉末としては、鉄-ニッケル合金磁性粉末や鉄-コバルト合金磁性粉末などが好適なものとして使用される。

【0046】次に、MnBi磁性粉末と共に、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が

200～8000Oeの他の磁性粉末を使用する場合には、MnBi磁性粉末とこれらの磁性粉末の添加割合を、9:1から6:4の範囲にすることが好ましい。MnBi磁性粉末自身にある程度保磁力の分布があるため、MnBi磁性粉末だけでも保磁力の低い成分に第2のデータが記録され、第1のデータの読み取りを困難にする効果がある。しかし真のデータである第1のデータに対して、偽のデータである第2のデータの出力が低い場合、カードリーダによっては第1のデータが読み取られる可能性が高くなる。したがって第2のデータの出力を高くして、第1のデータの読み取りを確実に防止するためには、MnBi磁性粉末に対して、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの他の磁性粉末を1/9以上添加することが好ましい。またこの比が大きくなるほど第1のデータの読み取り防止効果は大きくなるが、第1のデータの出力そのものが小さくなり、消磁後第1のデータ再生時に読み取りエラーが生じ易くなるため、上記の比を4/6以下にすることが好ましい。

【0047】本発明の磁気記録媒体は常法に準じて作製され、たとえば、これらの磁性粉末を結合剤樹脂、有機溶剤などとともに混合分散して磁性塗料を調製し、これを基体上に塗布、乾燥して磁性層を形成して作製される。

【0048】ここに用いる結合剤樹脂としては、一般に磁気記録媒体に用いられているものがいずれも使用され、たとえば、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、繊維素系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート化合物、放射線硬化型樹脂などが用いられる。

【0049】なおMnBi磁性粉末は、すでに述べたように水分が存在すると腐食、分解しやすく、特に水分が酸性のときに腐食、分解が顕著になる。そこでMnBi磁性粉末を磁性層中に均一に分散させる場合は上記の結合剤樹脂で十分であるが、水分に対する安定性をさらに向上させる上で、上記の結合剤樹脂中にさらに塩基性官能基を含ませることにより、化学的安定性をさらに向上させることができる。この塩基性官能基としては、たとえば、イミン、アミン、アミド、チオ尿素、チオゾール、アンモニウム塩またはホスホニウム化合物等が適している。

【0050】また磁性層中に塩基性官能基を含ませる手段として、塩基性官能基を有する添加剤を添加することも効果的である。この添加剤に含ませる塩基性官能基も、前記結合剤樹脂と同様に、イミン、アミン、アミド、チオ尿素、チオゾール、アンモニウム塩またはホスホニウム化合物等が適している。

【0051】具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、



オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミンなどの脂肪族第一アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミンなどの脂肪族第二アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、トリドデシルアミンなどの脂肪族第三アミン、さらに脂肪族不飽和アミン、脂環式アミン、芳香族アミンなどが好適なものとして使用される。さらにSiやAl、Ti等のカップリング剤を各種のアミンで変性したものなども好適なものとして使用できる。

【0052】このような塩基性官能基を含有する添加剤の添加量は、一般的には多くなるほど化学的安定性は向上するが、多過ぎると磁性層の磁束密度が低下する。そこで、通常は磁性粉末に対して重量比で1~15%程度とすることが好ましいが、磁性層の磁束密度をさほど低下させることなく耐食性向上に効果の大きい範囲として、2~10重量%程度添加することが、特に好ましい。

【0053】有機溶剤としては、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなど従来汎用されている有機溶剤が単独でまたは2種以上混合して使用される。また前述した理由により、これらの有機溶剤中に溶存している水分はできる限り除去してから使用することが好ましく、また有機溶剤の中でも水を溶解しにくい非極性の溶剤を使用することがさらに好ましい。

【0054】なお、磁性塗料中には、通常使用されている各種の添加剤、例えば分散剤、潤滑剤、帯電防止剤などを任意に添加使用してもよいが、酸性の物質が存在するとMnBi磁性粉末が劣化しやくなる。したがって磁気記録媒体に通常使用されている酸性の潤滑剤は、できる限り添加量を少なくすることが化学的安定性の面からは好ましい。

【0055】磁性粉末の含有割合としては、磁性層中に占める磁性粉の体積割合が5~60%になるようにすることが好ましい。この割合が小さいと磁気記録媒体にしたときの出力が低くなり、また同時に耐食性も低下する。一方磁性粉末の体積割合が大きすぎると、磁性粉の分散性が悪くなって磁性粉末の配向性が低下すると同時に、結合剤樹脂による磁性粉の埋包効果が不十分になり、化学的安定性が低下する。このようにMnBi磁性粉末の塗膜中で占有体積割合は、通常磁気記録媒体と同様に磁気特性や記録特性に影響を与えることの他に、この磁性粉を用いた塗膜特有の問題点である化学的安定性にも影響を与える。したがって磁気特性や記録特性のみならず、化学的安定性にも優れた塗膜を得るには、磁性粉末の体積割合が5~60%になるようにすることが

好ましく、特に20~50%としたときの磁気特性や記録特性など総合特性において、最も優れた特性が得られる。

【0056】このようにMnBi磁性粉末と300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200~8000Oeの他の磁性粉末から成る磁性粉末を結合剤樹脂、有機溶剤などとともに混合分散して磁性塗料を調整し、この磁性塗料をポリエステルなどの基体上に任意の塗布手段によって塗布し、乾燥して磁性層を形成する際、磁性塗料を基体上に塗布したのち、磁性層面に対して平行に磁界配向を行なうのが好ましい。この磁界強度としては、1000~5000Oe程度が好ましい。

【0057】一方磁気記録媒体の作製方法として、塗布法によらず上記の磁性塗料を印刷法により作製することも可能である。この場合には磁界配向処理を行わず、磁気記録媒体が作製される。このように磁界配向処理を行わずに作製された磁気記録媒体においても、本発明の効果に何ら変わらないことは言うまでもない。

【0058】このようにして磁性層を形成すると、その保磁力Hc、磁束密度Bm、角型Br/Bmは、MnBi磁性粉末と共に使用する磁性粉末の種類や添加割合によって異なるが、300Kの温度において16kOeの磁界を印加して測定したときに、保磁力は200~12000Oeの範囲に、磁束密度は200~3000Gの範囲になる。

【0059】本発明の磁気記録媒体をブリベードカードなどの磁気カードに適用する場合には、磁性層の厚さとして5~30μmになるように塗布した後、さらにその表面に保護層やカラー層などの隠蔽層を0.5~10μmの厚さになるように形成することが好ましい。

【0060】またMnBi磁性粉末を含む磁性層の表面にさらに撥水性樹脂からなる撥水層を設けると、化学的安定性や耐薬品性がさらに向上する。この撥水性樹脂としては、ポリ塩化ビニリデン樹脂、エチレン-ビニルアルコール系重合体、フッ素系樹脂またはフッ化ビニリデン系樹脂、アクリル系樹脂等が使用できる。またこの撥水層の厚さとしては、0.5~5μmが好ましく、これより薄いと十分な撥水効果が得られず、一方厚すぎるとスペーシングロスが大きくなり、記録媒体にしたときの出力が低下する。

【0061】以上は、磁性層中にMnBi磁性粉末と300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200~8000Oeの他の磁性粉末とを共に含有させた媒体について説明したが、MnBi磁性粉末から成る磁性層と、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200~8000Oeの他の磁性粉末から成る磁性層を積層させることによって同様の特性を得ることができる。しかし、磁性層中に、MnBi磁性粉末と通常磁気記録媒体用に使用されてい



る他の磁性粉末とを共に含有させた媒体の方が、製造コストが低くなり、実用的メリットは大きい。

【0062】このようにして作製された磁気記録媒体は、低温に冷却して消磁状態にした後に記録される。MnBi磁性粉末を含有する磁性層を用いた磁気記録媒体を消磁状態にするには、MnBi磁性粉末が室温では極めて大きな保磁力を有する反面、100K程度以下の低温に冷却すると、保磁力が著しく小さくなるという性質を利用して行う。100K程度以下の温度において磁気記録媒体に300~3000Oeの交番磁界を印加することにより、本発明の磁気記録媒体を消磁状態にすることができる。

【0063】データの記録方法としては、データを2度記録することを除けば、通常の磁気記録媒体への記録方法と特に変わるものではない。たとえば磁気カードに適用する場合には、磁気カード用のエンコード機や磁気カードリーダーライターを用いて、まず真のデータである第1のデータを記録する。次にこの第1のデータを記録した領域に、部分的あるいは全面的に重なるように第2のデータを記録する。この第2のデータは第1のデータを読み取りを困難にすることを目的にした偽のデータであるため、特に意味のあるデータを記録する必要はない。また第2のデータの記録位置としては、第1のデータの記録位置に全面的に重ねて記録することが好ましいが、ある程度重ねて記録することにより、第1のデータの読み取りを防止する効果を発揮できる。

【0064】一方、記録データを再生するときには、まず上記のデータが記録されている領域を消磁する。この消磁により、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200~8000Oeの磁性粉末に記録されている第2のデータが消磁される。この消磁は、第2のデータを全て消磁することが好ましいが、全て消磁されなくても、ある程度消磁して第2のデータからの出力を低減するだけでも、第1のデータの読み取り精度が高くなる。またこの消磁方法としては、カードリーダーライターに装備されている磁気ヘッドに直流あるいは交流電流を流して消磁してもよいし、永久磁石等を用いて、上記のデータ記録領域を消磁することも可能である。

【0065】上記の消磁により、偽のデータである第2のデータは消磁されるが、MnBi磁性粉末に記録されている真のデータである第1のデータだけは消磁されないため、第1のデータだけが再生される。この再生方法は、通常の磁気記録媒体の再生方法と特に変わるものではなく、カードリーダー等を用いて再生される。

【0066】また既述したように、本発明の磁気記録媒体は、記録再生ともに基本的には汎用の装置を利用できる大きな特徴がある。たとえば磁気カードに適用する場合には、データ記録時にはカードライターへのカードの挿入および排出過程を第1のデータ記録および第2のデ

ータ記録に対応させることができる。また再生時には、カードリーダーへの挿入および排出過程をそれぞれ第2のデータの消磁および第1のデータの再生に対応させることができる。また第1のデータを再生した後、再び偽の第2のデータを記録して第1のデータの読み取りを防止するためには、カードを再度挿入、排出することにより、第2のデータを重ね記録することができる。

【0067】このように本発明の磁気記録媒体は、記録再生に特殊な装置を必要とせず、また変更するとしても汎用の装置のソフトウェアを変更する程度であり、装置成のハードウェアの部分そのまま使用することができる。以上説明したように本発明の磁気記録媒体は、従来の磁気記録媒体には見られない極めて実用的価値の高い特徴をもった磁気記録媒体であると同時に、この磁気記録媒体にデータを記録再生するための装置として、基本的には汎用の装置を利用できるという極めて大きな利点をもっている。

【0068】

【実施例】

20 《MnBi磁性粉末の作製》粒子サイズが200メッシュになるように粉砕したMn粉末およびBi粉末を、MnとBiがモル比で55:45になるように秤量し、ボールミルを用いて十分混合した。

【0069】次にこれらの混合物を、加圧プレス機を用いて、 $3\text{ t/cm}^2$ の圧力で直径20mm、高さ10mmの円柱状に成型した。この成型体を密閉式のアルミ容器に入れ、真空に引いた後、窒素ガスを0.5気圧導入した。次にこの容器を電気炉に入れ、270℃の温度で10日間熱処理した。熱処理後、MnBiインゴット空気中に取り出し、乳鉢で軽く粉砕して磁気特性を測定した。300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力は840Oeで、磁化量は $53.6\text{ emu/g}$ であった。

【0070】次に上記の粗粉砕したMnBi粉末を、遊星ボールミルを用いて微粉砕した。内容積1000ccのボールミルポットに、直径3mmのジルコニアボールを内容積の1/3を占めるように充填した。この中に、粗粉砕したMnBi粉末500gと、溶媒としてトルエンを500g入れ、回転数150rpmで4時間粉砕した。得られたMnBi磁性粉末を取り出し、トルエンを蒸発させた後、磁気特性を測定した。300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力および磁化量は、それぞれ8600Oeおよび $39.2\text{ emu/g}$ であった。

【0071】前記の方法により得られたMnBi磁性粉末に、以下の方法で安定化処理を施した。トルエンに浸した状態でMnBi磁性粉末を取り出し、熱処理容器に移して室温で約2間真空乾燥した。次に同じ容器に入れたまま、酸素を1000ppm含有する窒素ガスを1気圧導入し、40℃の温度において、15時間熱処理を行

った。

【0072】引き続き第2段階の熟処理として、容器に充填されている酸素混合ガスを真空引きして除去した後、窒素ガスを0.5気圧導入し、温度を330℃まで上昇させた後、この温度で2時間加熱処理した。

【0073】上記の方法により、最終的に得られたMnBi磁性粉末の平均粒子径は、1.8μmで、300Kで最大磁界16kOeの磁界を印加して測定した保磁力および磁化量は、それぞれ8500Oeおよび46.3

MnBi磁性粉末 (Hc: 8500Oe)	70 重量部
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 磁性粉末 (Hc: 340Oe)	30 重量部
VAGH (UCC社製塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)	25 重量部
メチルイソブチルケトン	50 重量部
トルエン	50 重量部

この組成物をボールミルにより十分分散させた後、厚さ190μmのPETベースフィルム上に、乾燥後の厚さが15μmになるように2000Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布した。

【0076】〔実施例2〕実施例1における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末の添加割合を、それぞれ70重量部および30重量部から、80重量部および20重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0077】〔実施例3〕実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.4μm、保磁力340Oe、飽和磁化74.6emu/gのγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末に代えて、平均粒子サイズ0.9μm、保磁力1750Oe、飽和磁化53.3emu/gのバリウムフェライト磁性粉末に変更し、かつMnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ80重量部および20重量部とした以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0078】〔実施例4〕実施例3における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ80重量部および20重量部から、90重量部および10重量部に変更した以外は、実施例3と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0079】〔実施例5〕実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.4μm、保磁力340Oe、飽和磁化74.6emu/gのγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末に代えて、平均粒子サイズ0.9μm、保磁力2750Oe、飽和磁化53.4emu/gのバリウムフェライト磁性粉末に変更し、かつMnBi磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、それぞれ80重量部および20重量部とした以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

emu/gであった。

【0074】《磁性塗料の作製》

〔実施例1〕磁性粉末として、上記の方法で作製したMnBi磁性粉末と針状のγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末を用い、以下の組成物を調合した。γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末としては、平均粒子サイズ0.4μm、保磁力340Oe (300Kで16kOeの磁界を印加した時の値、以下同じ)、飽和磁化74.6emu/gのものをを用いた。

【0075】

70 重量部
30 重量部
25 重量部
50 重量部
50 重量部

【0080】〔実施例6〕実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.4μm、保磁力340Oe、飽和磁化74.6emu/gのγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末に代えて、平均粒子サイズ3.5μm、保磁力7800Oe、飽和磁化40.9emu/gのサマリウムコバルト磁性粉末に変更し、かつMnBi磁性粉末およびサマリウムコバルト磁性粉末の添加割合を、それぞれ80重量部および20重量部とした以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0081】〔実施例7〕実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、平均粒子サイズ0.4μm、保磁力340Oe、飽和磁化74.6emu/gのγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末に代えて、平均粒子サイズ0.2μm、保磁力230Oe、飽和磁化70.6emu/gの粒状のコバルト添加γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末に変更し、かつMnBi磁性粉末およびコバルト添加γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末の添加割合を、それぞれ70重量部および30重量部とした以外は、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0082】〔実施例8〕実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末を添加せず、MnBi磁性粉末のみを使用して、MnBi磁性粉末の添加割合を100重量部として、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0083】〔比較例1〕実施例1における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、MnBi磁性粉末を添加せず、保磁力340Oeのγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末のみを使用して、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末の添加割合を100重量部として、実施例1と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0084】〔比較例2〕実施例3における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、MnBi磁性粉末を添加せず、保磁力1750Oeのバリウムフェライト磁性粉末のみを使用して、バリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、100重量部として、実施例3と同様にして

磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0085】〔比較例3〕実施例5における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、MnBi磁性粉末を添加せず、保磁力2750Oeのバリウムフェライト磁性粉末のみを使用して、バリウムフェライト磁性粉末の添加割合を、100重量部として、実施例5と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0086】〔比較例4〕実施例6における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、MnBi磁性粉末を添加せず、保磁力7800Oeのサマリウムコバルト磁性粉末のみを使用して、サマリウムコバルト磁性粉末の添加割合を、100重量部として、実施例6と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

塗膜の磁気特性

	使用磁性粉末		重量添加割合 (A/B)	保磁力 Hc (Oe)	磁束密度 Bm (G)	角形 Br/Bm
	A	B				
実施例 1	MnBi	針状 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hc:340Oe)	70/30	5820	1210	0.78
2	MnBi	針状 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hc:340Oe)	80/20	7380	1190	0.80
3	MnBi	Ba-フェライト(Hc:1750Oe)	80/20	8960	1080	0.85
4	MnBi	Ba-フェライト(Hc:1750Oe)	90/10	10290	1170	0.86
5	MnBi	Ba-フェライト(Hc:2750Oe)	80/20	9250	1150	0.84
6	MnBi	SmCo (Hc:7800Oe)	80/20	11900	1090	0.83
7	MnBi	粒状Co- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hc:230Oe)	70/30	6130	1120	0.73
8	MnBi	—	100/0	12600	1350	0.85
比較例 1	—	針状 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hc:3400Oe)	0/100	350	1410	0.85
2	—	Ba-フェライト(Hc:1750Oe)	0/100	1760	1110	0.88
3	—	Ba-フェライト(Hc:2750Oe)	0/100	2730	1250	0.86
4	—	SmCo (Hc:7800Oe)	0/100	7900	740	0.85
5	—	粒状Co- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hc:230Oe)	0/100	220	1150	0.80

【0090】なお本実施例として、MnBi磁性粉末と共に添加する磁性粉末として、ガンマ酸化鉄磁性粉末、バリウムフェライト磁性粉末、サマリウムコバルト磁性粉末および粒状のコバルト添加 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末を例にあげて説明したが、このほかにも300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの磁性粉末は全て使用可能である。即ち、300Kで16kOeの磁界を印加して測定したときの保磁力が200～8000Oeの範囲にあり、記録したデータを維持できて、任意に消去および書き換えが可能な磁性粉末であれば、基本的には全て使用可能である。

【0091】さらに本実施例では、媒体構成として、最も基本的な構成のものについて説明したが、磁性塗料中に各種の添加剤を添加しても、本発明の特徴をなんら損なうものではない。また本媒体をプリベードカード等の磁気カードに適用する場合には、磁性層の表面に各種の保護層やカラー層などの隠蔽層を形成することが好ましい。このような保護層や隠蔽層を形成しても、本発明の特徴をなんら損なうものではないことも言うまでもない。

【0092】《磁気カードの作製および記録再生方法》

〔実施例9〕実施例および比較例の塗膜を用いて磁気カ

【0087】〔比較例5〕実施例7における磁性塗料の組成において、磁性粉末として、MnBi磁性粉末を添加せず、保磁力2300Oeの粒状のコバルト添加 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末のみを使用して、粒状のコバルト添加 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末の添加割合を、100重量部として、実施例7と同様にして磁性塗料を調整し、塗膜を作製した。

【0088】このようにして作製した塗膜について、300Kで16kOeの磁界を印加して測定した保磁力Hc、磁束密度Bm、長手方向の角形Br/Bmを測定した結果を表1に示す。

【0089】

〔表1〕

ードを作製した。磁気カードは厚さ190 $\mu$ mのPETベースフィルムに塗布した磁性層を磁気カードの形状に打ち抜いて作製した。

【0093】まずこれらの磁気カードを液体窒素中に浸すことにより冷却し、このあと速やかに1000Oeの交流磁界を印加して消磁し、初期化した。信号の記録には、磁気カードリーダーライター(三和ニューテック製CRS-700)を用いて、記録電流を200ミリアンペアにして、まず第1の信号として1から0までの10個の数字〔データ(A)〕を記録した。次に第2の信号として同一トラック上にaからjまでのアルファベットを10文字〔データ(B)〕記録した。

【0094】信号の再生は、カードアナライザー(ミナトエレクトロニクス製モデル6900)を用いて、以下の3種類の方法で行った。

【0095】(1)カードアナライザーを用いて、第1の信号と第2の信号を重ね書きした部分を、通常の方法により記録データを再生し、同時に再生出力を求めた。

【0096】(2)記録時と同じ磁気カードリーダーライターを用いて、記録電流200ミリアンペアの直流電流を流して、第1の信号と第2の信号を重ね書きした部分を、まず消磁した。次にカードアナライザーを用いて、

消磁した部分を通常の方法により再生し、同時に再生出力を求めた。

【0097】(3) 第1の信号と第2の信号を重ね書きした部分を、まず磁界強度3000Oeの永久磁石でまず消磁した。次にカードアナライザーを用いて、消磁した部分を通常の方法により再生し、同時に再生出力を求

めた。

めた。

【0098】実施例および比較例の磁気カードについて、(1)～(3)の方法で再生した結果を表2に示す。

【0099】

【表2】

	通常の方法で再生		カードリーダーライターで消磁後再生		永久磁石で消磁後再生	
	再生データ	再生出力(V)	再生データ	再生出力(V)	再生データ	再生出力(V)
実施例 1	再生エラー	—	データA(12……0)	1.5	データA(12……0)	1.6
2	再生エラー	—	データA(12……0)	1.7	データA(12……0)	1.8
3	再生エラー	—	データA(12……0)	1.7	データA(12……0)	1.8
4	再生エラー	—	データA(12……0)	1.8	データA(12……0)	1.9
5	再生エラー	—	データA(12……0)	1.7	データA(12……0)	1.7
6	再生エラー	—	データA(12……0)	1.7	再生エラー	—
7	再生エラー	—	データA(12……0)	1.5	データA(12……0)	1.6
8	再生エラー	—	データA(12……0)	1.9	データA(12……0)	2.1
比較例 1	データB(ab……j)	2.3	再生エラー	—	再生エラー	—
2	データB(ab……j)	2.1	再生エラー	—	再生エラー	—
3	データB(ab……j)	2.1	再生エラー	—	再生エラー	—
4	データB(ab……j)	1.1	再生エラー	—	データB(ab……j)	0.4
5	データB(ab……j)	1.3	再生エラー	—	再生エラー	—

【0100】実施例1～8に示す、MnBi磁性粉末に針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末、バリウムフェライト磁性粉末、サマリウムコバルト磁性粉末、粒状のコバルト添加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末を添加したカード、およびMnBi磁性粉末のみを使用したカードでは、通常の方法で再生(再生方法1)すると、いずれも再生エラーを引き起こす。これは第1の信号であるデータ(A)は、MnBi磁性粉末にも共に添加した他の磁性粉末にも記録されるが、後から記録した第2の信号であるデータ(B)は、MnBi磁性粉末にはほとんど記録されず、主として共に添加した他の磁性粉に記録される結果、2種類のデータが混在してしまい再生エラーを引き起こしたものである。またMnBi磁性粉末のみを使用した実施例8のカードにおいても、再生エラーを引き起こしたのは、MnBi磁性粉末がある程度保磁力に分布があり、その結果、保磁力の低い成分に第2の信号であるデータ(B)が書き込まれたためである。

【0101】一方、MnBi磁性粉末を使用していない比較例1～5のカードにおいては、いずれのカードも第2の信号であるデータ(B)が再生される。これは最初に記録した第1の信号が後から記録した第2の信号によって書き換えられたためであり、通常の磁気記録媒体が示す性質である。

【0102】次に、本発明の記録再生方法である、第1の信号に第2の信号を重ね記録した後、磁気ヘッドで消磁した後再生(再生方法2)すると、実施例1～8に示すいずれのカードにおいても、先に記録した第1の信号

であるデータ(A)が正常に再生される。これは後から記録した第2の信号であるデータ(B)が消去されたことにより、記録されている信号はデータ(A)のみとなり、その結果正常に再生されるようになったためである。

【0103】一方、MnBi磁性粉末を使用していない比較例1～5のカードにおいては、いずれのカードも再生エラーを引き起こす。これはMnBi磁性粉末を含んでいないため、カードに書き込まれていたデータが全て消去されてしまったためである。

【0104】さらに本発明の記録再生方法は、消磁を永久磁石を用いて行った場合(再生方法3)にも基本的には同じ効果が認められる。実施例1～2に示すMnBi磁性粉末に保磁力3400Oeの針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末を添加したカード、実施例3～4に示すMnBi磁性粉末に保磁力1750Oeのバリウムフェライト磁性粉末を添加したカード、実施例5に示すMnBi磁性粉末に保磁力2750Oeのバリウムフェライト磁性粉末を添加したカード、実施例7に示すMnBi磁性粉末に保磁力2300Oeの粒状のコバルト添加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末を添加したカード、および実施例8に示すMnBi磁性粉末のみを用いたカードにおいても、磁気ヘッドで消磁した場合の再生方法と同様に、先に記録した第1の信号であるデータ(A)が正常に再生される。

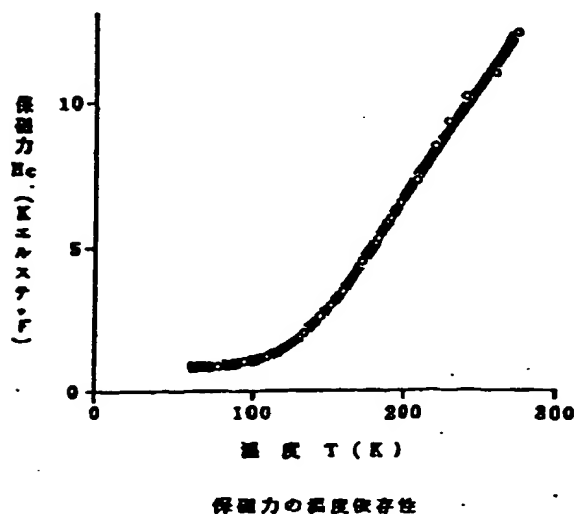
【0105】一方、実施例6に示すMnBi磁性粉末に保磁力7800Oeのサマリウムコバルト磁性粉末を添加したカードにおいては、再生エラーを引き起こす。こ

れはMnBi磁性粉末と共に添加する磁性粉末の保磁力が大きいため、この実施例に用いた永久磁石の磁界強度ではこれらの磁性粉末を十分に消磁できず、後から記録したデータ(B)が消去されずに残っていることが原因である。したがってMnBi磁性粉末と共に添加する磁性粉末の保磁力の大きさに応じて消磁磁界強度を選ぶ必要があり、MnBi磁性粉末と共に添加する磁性粉末の保磁力が大きい場合は、消磁磁界強度の大きくする必要がある

上記の傾向は比較例1～5のカードにおいても認められ、消磁を永久磁石を用いて行くと、保磁力に小さい比較例1、2、3および5のカードでは、データが消去されてしまって再生エラーを引き起こすが、保磁力の大きい比較例4のカードでは、永久磁石の磁界強度では十分に消去できず、後から記録した信号であるデータ(B)が再生される。

【0106】このようにMnBi磁性粉末を用いない比較例1～5に示すカードでは、データは完全に書き換えられ、さらに書き換えられたデータは消去される。一方、MnBi磁性粉末を用いた本発明のカードでは、真のデータである第1のデータを記録した後、偽のデータである第2のデータを重ね書きすると、2種類のデータが混在して通常の方法ではデータを再生できなくなる。一方、このデータを消磁すると、後から記録した第2のデータだけが消去され、真のデータである第1のデータ

【図1】



が正常に再生されるようになる。

【0107】本発明の磁気記録媒体の適用例として、磁気カードに適用した例について説明したが、このような磁気カードのみならず、本発明の磁気記録媒体を例えばラベル状のシート上に形成し、このラベルを他の物品に添付して使用すれば、使用する物品の形状にとらわれず広範囲の用途に適用できる。

【0108】

【発明の効果】以上のように、本発明では、MnBiを主体とする磁性粉末を含有させた特定の磁性層に第1の信号と第2の信号を記録し、信号の再生時において、第2の信号を消去して、第1の信号が再生することにより、通常の方法では第1の信号を読み取ることは不可能で、第1の信号の再生出力の低下等の弊害を招くおそれがなく、データの誤消去や改ざんによる不正使用を防止する磁気記録媒体を提供することができる。

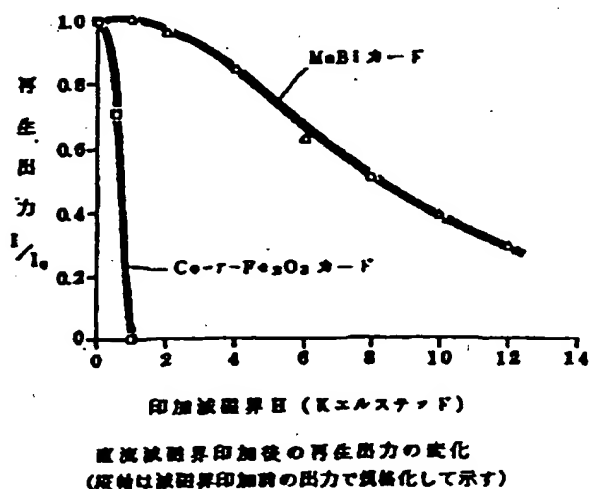
【図面の簡単な説明】

【図1】MnBi磁性粉末の保磁力の温度依存性を示す一例を示した図である。

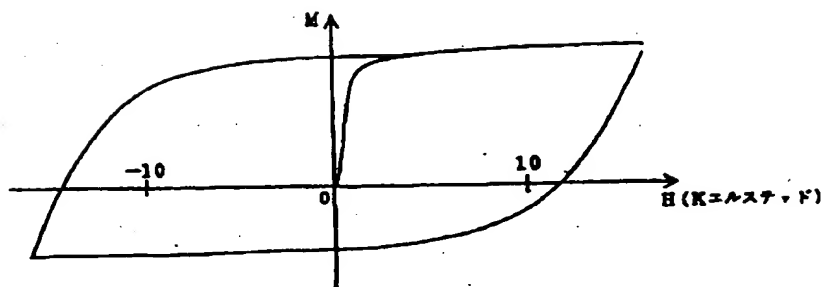
20 【図2】MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の初期磁化曲線およびヒステリシス曲線の一例を示す図である。

【図3】MnBi磁性粉末およびCo- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末を用いた磁気カードの再生出力の磁界安定性を調べた図である。

【図3】



【図2】



MnBi 長手配向結晶の初期磁化曲線